

[HOME](#) [PATENTWEB](#) [TODAY'S NEWS](#) [WHAT'S NEW](#) [COLLECTOR'S SERVICES](#) [ABOUT MICROPATENT](#)

Search



List



First



Prev



Next



Last

MicroPatent's Patent Index Database: Record 1 of 1 [Individual Record of JP2002139866A]

[Order This Patent](#)[Family Member\(s\)](#)JP2002139866A ☒ 20020517 [FullText](#)**Title:** (ENG) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC LATENT IMAGE, TWO- COMPONENT DEVELOPER AND ITS MANUFACTURING METHOD**Abstract:** (ENG)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide toner with which a good image is stably obtained by preventing spent toner and faulty electrification from being caused even in long-term usage under high-temperature and high- humidity environment and having action to prevent the scattering of faintly electrified toner and fogging while maintaining high image density.

SOLUTION: The toner for developing an electrostatic latent image incorporating at least binder resin and a colorant is the one incorporating the colorant being baked black.

Application Number: JP 2000332528 A**Application (Filing) Date:** 20001031**Priority Data:** JP 2000332528-20001031 A X;**Inventor(s):** OMURA TAKESHI ; YAMAZAKI HIROSHI**Assignee/Applicant/Grantee:** KONISHIROKU PHOTO IND**Original IPC (1-7):** G03G00909; G03G009087**Other Abstracts for This Document:** DERABS C2002-552389**Legal Status:** There is no Legal Status Information available for this patent

Search



List



First



Prev



Next



Last

Copyright © 2002, MicroPatent, LLC. The contents of this page are the property of MicroPatent LLC including without limitation all text, html, asp, javascript and xml. All rights herein are reserved to the owner and this page cannot be reproduced without the express permission of the owner.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-139866
(P2002-139866A)

(43) 公開日 平成14年5月17日 (2002.5.17)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

キーワード (参考)

G 0 3 G 9/09
9/087

G 0 3 G 9/08

3 6 1 2 H 0 0 5
3 8 1
3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-332528 (P2000-332528)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目28番2号

(22) 出願日 平成12年10月31日 (2000.10.31)

(72) 発明者 大村 健

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 山崎 弘

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

Fターム (参考) 2H005 AA02 AB03 AB06 CB03 CB07
DA01 EA01 EA02 EA10 FA02

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用トナー、2成分現像剤、その製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高温高湿環境下での長期に渡る仕様においても、トナースペント及び帯電不良の発生がなく、高い画像濃度を維持しながら、弱帯電トナーの飛散、カブリを防止する作用があり、安定して良好な画像が得られるトナーを提供すること。特にその効果が優れている重合トナーとそれを含む現像剤を提供することにある。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有する静電潜像現像用トナーであって、前記着色剤が焼成ブラックであることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有する静電潜像現像用トナーであって、前記着色剤が焼成ブラックであることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【請求項 2】 水系媒体中で少なくとも樹脂粒子と着色剤粒子とを融着させてなる静電潜像現像用トナーであって、前記着色剤粒子が焼成ブラックを含有することを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【請求項 3】 水系媒体中で水溶性連鎖移動剤の存在下、ラジカル重合性単量体組成物中に着色剤を分散せしめた組成物を懸濁重合させてなる静電潜像現像用トナーであって、前記着色剤が焼成ブラックであることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【請求項 4】 前記焼成ブラックが鉄-マンガン複合酸化物であることを特徴とする請求項 1~3 の何れか 1 項記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 5】 前記鉄-マンガン複合酸化物における Fe_2O_3 と MnO の質量比が、40:60~80:20であることを特徴とする請求項 4 記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 6】 前記焼成ブラックの飽和磁化が $25.1 \times 10^{-7} \sim 31.38 \times 10^{-4} \text{ Wbm/kg}$ であることを特徴とする請求項 1~5 の何れか 1 項記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 7】 前記焼成ブラックの体積固有抵抗が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ であることを特徴とする請求項 1~6 の何れか 1 項記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 8】 請求項 1~7 の何れか 1 項記載の静電潜像現像用トナーとキャリアを混合してなることを特徴とする 2 成分現像剤。

【請求項 9】 水系媒体中で少なくとも結着樹脂と、着色剤として焼成ブラックを融着させて静電潜像現像用トナーを得ることを特徴とする静電潜像現像用トナーの製造方法。

【請求項 10】 水系媒体中で少なくとも樹脂粒子と、焼成ブラックを含有する着色剤粒子とを融着させて静電潜像現像用トナーを得ることを特徴とする静電潜像現像用トナーの製造方法。

【請求項 11】 水系媒体中で水溶性連鎖移動剤の存在下、ラジカル重合性単量体組成物中に着色剤として焼成ブラックを分散せしめた組成物を懸濁重合させて静電潜像現像用トナーを得ることを特徴とする静電潜像現像用トナーの製造方法。

【請求項 12】 前記焼成ブラックが鉄-マンガン複合酸化物であることを特徴とする請求項 9~11 の何れか 1 項記載の静電潜像現像用トナーの製造方法。

【請求項 13】 前記鉄-マンガン複合酸化物における Fe_2O_3 と MnO の質量比が、40:60~80:20であることを特徴とする請求項 12 記載の静電潜像現像用トナーの製造方法。

【請求項 14】 前記焼成ブラックの飽和磁化が $25.1 \times 10^{-7} \sim 31.38 \times 10^{-4} \text{ Wbm/kg}$ であることを特徴とする請求項 9~13 の何れか 1 項記載の静電潜像現像用トナーの製造方法。

【請求項 15】 前記焼成ブラックの体積固有抵抗が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ であることを特徴とする請求項 9~14 の何れか 1 項記載の静電潜像現像用トナーの製造方法。

【請求項 16】 請求項 1~7 の何れか 1 項記載の静電潜像現像用トナーとキャリアを混合して 2 成分現像剤を得ることを特徴とする 2 成分現像剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真方式の複写機やプリンター等に用いられる静電潜像現像用トナーに関し、特に特定の着色剤を採用した重合トナーと、それを用いた 2 成分現像剤に関するものである。又それらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真方式の画像形成方法は近年のデジタル技術の進展により、デジタル方式の画像形成が主流となってきている。デジタル方式の画像形成方法は 600 dpi (dpi とは 2.54 cm 当たりのドット数) 等の 1 画素の小さなドット画像を顕像化することを基本としており、これらの小さなドット画像を忠実に再現する高画質技術が要求されている。

【0003】この高画質技術の実現の為に最も重要な技術の 1 つがトナーの製造技術に関する技術である。これまで電子写真画像の形成にはバインダー樹脂と顔料を混合、混練後に粉砕して得られるトナー粉体を分級工程で分級した、いわゆる粉砕トナーが主として用いられてきたが、このような製造工程を経て得られるトナーはトナー粒子の粒度分布を均一化するのに限界があり、トナー粒子の粒度分布、及び形状の均一化が不十分である。このような粉砕トナーを用いた電子写真画像では十分な高画質化を達成させることは困難である。

【0004】近年、トナー粒子の粒度分布、及び形状の均一化を達成する手段として、重合トナーを用いた電子写真用現像剤、或いは画像形成方法が提案されている。該重合トナーは原料モノマーを水系で均一に分散した後、重合させてトナーを製造することから、トナーの粒度分布、及び形状が均一なトナーが得られる。

【0005】前記重合トナーを画像形成装置に採用するとき、新たな技術課題が発生している。即ち、重合トナーは重合時に使用する界面活性剤や塩類が残存するため抵抗が低く、又着色剤としてカーボンブラックを使用した場合、カーボンブラック自体の抵抗も低い為、高温高湿下の帯電量低下が大きい上に、カーボンブラックの分散性も大きくなりがちなため、高温高湿下での機内分散、カブリの問題があった。このため、環境変動にも

安定な帯電性を付与できる着色剤が望まれていた。

【0006】特開平5-150544号に開示されるマグネタイトを着色剤として分散させたトナーでは、トナーが磁性を帯びるため、同じく磁性キャリアと混合して使用する2成分現像剤においては、現像ロールからの磁気吸引力のため画像濃度の低下があった。

【0007】特に長期間の使用においては、キャリアとトナーの付着力過多のためトナーがキャリアに融着するいわゆるトナースペントを引き起こし、その結果、帯電不良による機内飛散、カブリ、濃度低下の原因となった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高温高湿環境下での長期に渡る仕様においても、トナースペント及び帯電不良の発生がなく、高い画像濃度を維持しながら、弱帯電トナーの飛散、カブリを防止する作用があり、安定して良好な画像が得られるトナーを提供することにある。又、特にその効果が優れている重合トナーとそれを含む現像剤を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下の構成により達成された。

【0010】1. 少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有する静電潜像現像用トナーであって、前記着色剤が焼成ブラックであることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【0011】2. 水系媒体中で少なくとも樹脂粒子と着色剤粒子とを融着させてなる静電潜像現像用トナーであって、前記着色剤粒子が焼成ブラックを含有することを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【0012】3. 水系媒体中で水溶性連鎖移動剤の存在下、ラジカル重合性単量体組成物中に着色剤を分散せしめた組成物を懸濁重合させてなる静電潜像現像用トナーであって、前記着色剤が焼成ブラックであることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【0013】4. 前記焼成ブラックが鉄-マンガン複合酸化物であることを特徴とする1~3の何れか1項記載の静電潜像現像用トナー。

【0014】5. 前記鉄-マンガン複合酸化物における Fe_2O_3 と MnO の質量比が、40:60~80:20であることを特徴とする4記載の静電潜像現像用トナー。

【0015】6. 前記焼成ブラックの飽和磁化が $25.1 \times 10^{-7} \sim 31.38 \times 10^{-7} \text{ Wbm/kg}$ であることを特徴とする1~5の何れか1項記載の静電潜像現像用トナー。

【0016】7. 前記焼成ブラックの体積固有抵抗が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ であることを特徴とする1~6の何れか1項記載の静電潜像現像用トナー。

【0017】8. 1~7の何れか1項記載の静電潜像現像用トナーとキャリアを混合してなることを特徴とする2成分現像剤。

【0018】9. 水系媒体中で少なくとも結着樹脂と、着色剤として焼成ブラックを融着させて静電潜像現像用トナーを得ることを特徴とする静電潜像現像用トナーの製造方法。

【0019】10. 水系媒体中で少なくとも樹脂粒子と、焼成ブラックを含有する着色剤粒子とを融着させて静電潜像現像用トナーを得ることを特徴とする静電潜像現像用トナーの製造方法。

【0020】11. 水系媒体中で水溶性連鎖移動剤の存在下、ラジカル重合性単量体組成物中に着色剤として焼成ブラックを分散せしめた組成物を懸濁重合させて静電潜像現像用トナーを得ることを特徴とする静電潜像現像用トナーの製造方法。

【0021】12. 前記焼成ブラックが鉄-マンガン複合酸化物であることを特徴とする9~11の何れか1項記載の静電潜像現像用トナーの製造方法。

【0022】13. 前記鉄-マンガン複合酸化物における Fe_2O_3 と MnO の質量比が、40:60~80:20であることを特徴とする12記載の静電潜像現像用トナーの製造方法。

【0023】14. 前記焼成ブラックの飽和磁化が $25.1 \times 10^{-7} \sim 31.38 \times 10^{-7} \text{ Wbm/kg}$ であることを特徴とする9~13の何れか1項記載の静電潜像現像用トナーの製造方法。

【0024】15. 前記焼成ブラックの体積固有抵抗が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ であることを特徴とする9~14の何れか1項記載の静電潜像現像用トナーの製造方法。

【0025】16. 1~7の何れか1項記載の静電潜像現像用トナーとキャリアを混合して2成分現像剤を得ることを特徴とする2成分現像剤の製造方法。

【0026】本発明の静電潜像現像用トナーは、従来より着色剤として使用されているカーボンブラック自体の抵抗が低く、高温高湿下における帯電量低下が顕著で、しかもトナー中でのカーボンブラックの分散性も優れず、高温高湿下での機内飛散、カブリの問題が生じていることに起因して得られたものであり、着色剤又は着色剤粒子を構成するものとして特定の複合酸化物系の顔料、即ち焼成ブラックを採用することにより達成されたものである。

【0027】以下、本発明を詳細に説明する。

(1) 静電潜像現像用トナー (単にトナーともいう)

(1) 着色剤

本発明においては、着色剤又は着色剤粒子を構成するものとして特に焼成ブラックを用いる。

・焼成ブラック

50 焼成ブラックとは、複数種の(金属)酸化物を混合させ

て得られる(黒色)顔料であり、この様な顔料としては、銅-クロム系(Pigment Black 28)、銅-鉄-マンガン系(Pigment Black 27)、コバルト-鉄-クロム(Pigment Black 26)等が挙げられる。特に、本発明においては鉄酸化物及びマンガンの酸化物より構成される、鉄-マンガン複合酸化物が好ましく用いられる。焼成ブラックとして特に本発明で好ましく用いられる鉄-マンガン複合酸化物は、赤味・青味の無い黒色を得る観点から Fe_2O_3 と MnO の質量比が 40:60~80:20 の範囲にあるものが好ましく、55:45~65:35 が特に好ましい。

【0028】該鉄-マンガン複合酸化物の製造方法は、最初にスピネルの構造の相を含む鉄及びマンガン(Fe 及び Mn)の酸化物又は水酸化物から成る原料を調製し、その後 500~1,000℃、好ましくは 600~800℃ の範囲の温度の酸化雰囲気中で焼成する。

【0029】本発明で用いられる焼成ブラックは、その構造中にスピネルの構造の相を有するものであって、この構造の相を付与させるため、スピネルの構造の相を含む鉄及びマンガン(Fe 及び Mn)の酸化物又は水酸化物から成る原料を調製する必要がある。

【0030】本発明でいうスピネルの構造の相とは、東京化学同人社刊の化学辞典や、岩波理化学事典(第5版)にも記載されているように、セン晶石型構造ともいわれる化学式 AB_2X_4 (A、B は陽性元素、X は陰性元素)で示される化合物の結晶構造の一形式のことである。尚、スピネルの構造の詳細については、ここでは割愛するが、上記文献に記載されている内容の結晶構造のことである。又本発明で用いられる焼成ブラックは、その構造中にヘマタイトの構造の相を有するものであってもよい。

【0031】基本的に原料は大体の組成が $\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ であるスピネルの構造の相を含み、 $0 < x < 3$ が特に適している。原料は、鉄及びマンガンの塩をアルカリの存在下で酸化する沈澱法により調製するのが好ましい。

【0032】焼成ブラックの商品名としては、例えば Bayferrox R303T (Bayer AG の製品)が挙げられる。

【0033】本発明で用いられる焼成ブラックは弱酸性を有するものであることが好ましい。該焼成ブラックとしては飽和磁化が $25.1 \times 10^{-1} \sim 31.38 \times 10^{-1} \text{ Wbm/kg}$ のものが好ましく用いられるが、より好ましくは $50.1 \times 10^{-1} \sim 10.2 \times 10^{-1} \text{ Wbm/kg}$ のものである。飽和磁化は、理研電子社製 BHU-60 にて 3000 Oe ($2.39 \times 10^4 \text{ A/m}$) における磁化を測定したものをいう。

【0034】該焼成ブラックの粒径は、体積平均粒径で 0.01~1.0 μm 、好ましくは 0.03~0.6 μm

m である。

【0035】該焼成ブラックの体積固有抵抗の好ましい範囲は $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}$ であり、更に好ましくは $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ である。

【0036】体積固有抵抗の測定法は、一定の圧力を加えた条件で粉体の状態で測定された値を示す。この測定では、常温常湿環境で測定された体積固有抵抗を示す。本発明で測定される焼成ブラックの測定は、温度 20~25℃、湿度 $50 \pm 5\%$ の条件下で以下に示す方法で行った。

【0037】即ち、焼成ブラックの体積固有抵抗は図 1 に示すような抵抗測定装置を用いて各焼成ブラックの静抵抗を測定した。同図において、1 は測定粒子層(試料層)、2 は絶縁性のパイプ、3 は黄銅製の重り、4 は黄銅製の底板、5 は抵抗計である。該抵抗測定装置の読み値 $R(\Omega)$ 、試料層の断面積 $S(\text{cm}^2)$ 及び試料層の厚さ $t(\text{cm})$ から、以下の式によって各焼成ブラックの静抵抗を求めた。尚、この測定において、500 g/ cm^3 の加重が試料層にかけられる。

【0038】静抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$) = $R \times S / t$

又、トナーへの添加量は 5~50 質量% が好ましく、15~35 質量% が更に好ましい。添加量 5 質量% 未満では黒味、画像濃度が得られず、50 質量% を超えると定着性が低下することがある。

【0039】更に、焼成ブラックを含有する本発明のトナーの飽和磁化としては $12.6 \times 10^{-1} \sim 18.84 \times 10^{-1} \text{ Wbm/kg}$ 、更に好ましくは $37.8 \times 10^{-1} \sim 10.08 \times 10^{-1} \text{ Wbm/kg}$ である。 $12.6 \times 10^{-1} \text{ Wbm/kg}$ 未満ではトナー飛散を抑える効果がなく、 $18.84 \times 10^{-1} \text{ Wbm/kg}$ を超えると現像性が低下することがある。

【0040】トナーの着色剤として焼成ブラックを使用することにより、適度な磁化、即ち弱い磁性が生じるためキャリアとの混合性が向上し、その結果帯電立ち上がり速くなり、又画像濃度が低下することがない。更に弱帯電しているトナーに現像ロールの磁気吸引力がかかるためトナー飛散、かぶりが発生することがない。

【0041】本発明のトナーを採用した現像剤によれば、着色剤である焼成ブラックがトナーに良好に分散されるため、又カーボンブラックやマグタイトに比較して高抵抗であるため、高温高湿環境での長期に渡る仕様においても、トナースペント及び帯電不良の発生がなく、又適度な磁性をトナーに与えるため、高い画像濃度を維持しながら、弱帯電トナーの飛散、カブリを防止する作用があり、安定して良好な画像が得られる。

(2) 結着樹脂

本発明のトナーを得るために用いる結着樹脂(トナーの必須成分)としては特に限定されるものではなく、従来公知の種々の樹脂、例えばスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン/アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂等

を使用することができる。

(3) 内部添加剤

本発明のトナーを得るために用いる内部添加剤（トナーの任意成分）としては、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属錯体、カリックスアレン系化合物などの負帯電性荷電制御剤；ニグロシン染料、4級アンモニウム塩系化合物、トリフェニルメタン化合物などの正帯電性荷電制御剤などを挙げることができる。又、内部添加剤として離型剤も用いることができ、例えば低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体などのオレフィン類、マイクロクリスタリンワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、モンタン系ワックス、サゾールワックス、パラフィンワックス、アミドワックスなどの従来より使用されているものが挙げられる。これら離型剤の添加量は、トナー中の1~15質量%であることが好ましい。

(4) 外部添加剤

本発明のトナーを構成する外部添加剤（トナーの任意成分）としては、従来公知の無機微粒子及び有機微粒子を使用することができるが、当該着色粒子に流動性を付与する観点から無機微粒子を使用することが好ましい。

【0042】かかる無機微粒子を構成する化合物としては、各種の無機酸化物、窒化物、ホウ化物等を挙げることができ、その具体例としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、チタン酸バリウム、チタン酸アルミニウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化セリウム、酸化アンチモン、酸化タングステン、酸化スズ、酸化テルル、酸化マンガ、酸化ホウ素、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等が挙げられる。

【0043】外部添加剤として使用される無機微粒子の数平均一次粒子径（透過型電子顕微鏡観察によって観察し、画像解析により測定される数平均一次粒子径）は10~500nmであることが好ましい。これらの無機微粒子の表面は、疎水化処理されていることが好ましい。

【0044】表面処理剤としては、例えば各種のチタンカップリング剤、シランカップリング剤等のいわゆるカップリング剤、又はシリコーンオイルが挙げられる。

【0045】チタンカップリング剤としては、テトラブチルチタネート、テトラオクチルチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、ビス（ジオクチルパイロフォスフェート）オキシセテートチタネート等を使用することができる。又、シランカップリング剤としては、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキ

シシラン塩酸塩、ヘキサメチルジシラザン、メチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、o-メチルフェニルトリメトキシシラン、p-メチルフェニルトリメトキシシラン等を使用することができる。更に、シリコーンオイルとしては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル等を使用することができる。

【0046】疎水化度は25~90%であることが好ましい。ここに、疎水化度は下記式により示される。

【0047】

$$\text{式：疎水化度 (\%)} = \{a / (a + 50)\} \times 100$$

式中、aは下記(i)~(ii)により求められる値である。i) 250mlのビーカー中に蒸留水50mlを入れた後、0.2gに秤量された無機微粒子を添加する。

ii) この系をゆっくり攪拌しながら、前記蒸留水中に先端が浸漬されているビュレットからメタノールを滴下し、当該無機微粒子が完全に濡れるまでに滴下したメタノールの量をa(ml)とする。

【0048】無機微粒子の疎水化度が25%未満である場合には、当該金属粉末粒子自体に水分が吸着され、画像ボケの発生を抑制することが困難となる。又、疎水化度が90%を超える無機微粒子は、帯電過多となり、連続印字における濃度低下の原因となる。

【0049】シリコーンオイルとしては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル等を使用することができる。

又、脂肪酸としては、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ドデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ペンタデシル酸、ステアリン酸、ヘプタデシル酸、アラキシン酸、モンタン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキドン酸等の長鎖脂肪酸を使用することができる。又、脂肪酸金属塩としては、上記の長鎖脂肪酸と、金属（例えば亜鉛、鉄、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、ナトリウム、リチウム）との塩を使用することができ、これらのうち、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムが好ましい。

(5) トナーの製造方法

本発明のトナーは、粉碎法、重合法の何れにおいても製造することができるが、中でも重合法により製造することが好ましい。

【0050】本発明のトナーを構成する着色粒子の粒子径としては、コールターカウンターTA-II又はコールターマルチサイザーにより測定される体積平均粒径が2~10 μ mであることが好ましく、更に好ましくは3.0~9.0 μ mとされる。着色粒子の粒子径は、製造条件によって制御することができる。

【0051】焼成ブラックの添加方法としては、乳化重合法で調製した重合体粒子を、凝集剤を添加して凝集させる段階で添加して重合体を着色する方法や、単量体を重合させる段階で焼成ブラックを添加し、重合し、着色粒子とする方法等を採用することができる。

【0052】更に、定着性改良剤としての低分子量ポリプロピレン（数平均分子量＝1500～9000）や低分子量ポリエチレン等を添加してもよい。好ましい定着性改良剤は以下の式で表されるエステル系化合物である。

【0053】 $R_1 - (OCO - R_1)_n$ 、

- *
- 1) $CH_3 - (CH_2)_{12} - COO - (CH_2)_{17} - CH_3$
 - 2) $CH_3 - (CH_2)_{18} - COO - (CH_2)_{17} - CH_3$
 - 3) $CH_3 - (CH_2)_{20} - COO - (CH_2)_{18} - CH_3$
 - 4) $CH_3 - (CH_2)_{14} - COO - (CH_2)_{19} - CH_3$
 - 5) $CH_3 - (CH_2)_{20} - COO - (CH_2)_6 - O - CO - (CH_2)_{20} - CH_3$
 - 6) $CH_3 - (CH_2)_{20} - COO - (CH_2)_2 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{CH} - CH_2 - O - CO - (CH_2)_{20} - CH_3$
 - 7) $CH_3 - (CH_2)_{22} - COO - (CH_2)_2 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{CH} - CH_2 - O - CO - (CH_2)_{22} - CH_3$
 - 8) $CH_3 - (CH_2)_{22} - COO - CH_2 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - CH_2 - O - CO - (CH_2)_{22} - CH_3$
 - 9) $CH_3 - (CH_2)_{28} - COO - CH_2 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - CH_2 - O - CO - (CH_2)_{28} - CH_3$
 - 10) $\begin{array}{l} CH_2 - O - CO - (CH_2)_{28} - CH_3 \\ | \\ CH - O - CO - (CH_2)_{28} - CH_3 \\ | \\ CH_2 - O - CO - (CH_2)_{28} - CH_3 \end{array}$
 - 11) $\begin{array}{l} CH_2 - O - CO - (CH_2)_{22} - CH_3 \\ | \\ CH - O - CO - (CH_2)_{22} - CH_3 \\ | \\ CH_2 - O - CO - (CH_2)_{22} - CH_3 \end{array}$
 - 12) $\begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH - O - CO - (CH_2)_{28} - CH_3 \\ | \\ CH_2 - O - CO - (CH_2)_{28} - CH_3 \end{array}$
 - 13) $\begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH - O - CO - (CH_2)_{22} - CH_3 \\ | \\ CH_2 - O - CO - (CH_2)_{22} - CH_3 \end{array}$
 - 14) $\begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH - OH \\ | \\ CH_2 - O - CO - (CH_2)_{28} - CH_3 \end{array}$
 - 15) $\begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH - OH \\ | \\ CH_2 - O - CO - (CH_2)_{22} - CH_3 \end{array}$

* 式中、 R_1 、 R_2 は置換基を有しても良い炭化水素基を示し、 R_1 、 R_2 は炭素数1～40、 n は1～4の整数である。 R_1 は好ましくは炭素数1～20、更に好ましくは2～5、 R_2 は好ましくは16～30、更に好ましくは18～26、 n は2～4、更に好ましくは3又は4、特に好ましくは4である。

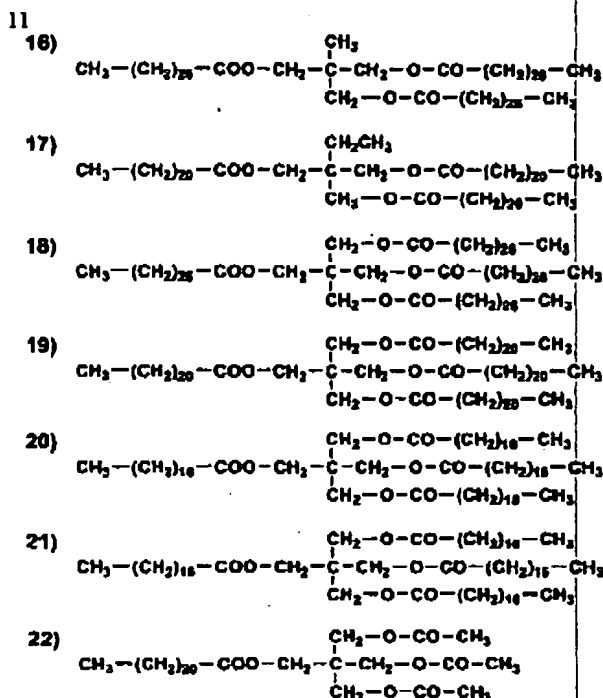
【0054】上記エステル系化合物の好ましい例示化合物としては、以下のものが挙げられる。

【0055】

10 【化1】

【0056】

【化2】



【0057】添加量としては、トナー全体の1～30質量%、好ましくは2～20質量%、更に好ましくは3～15質量%である。

【0058】本発明のトナーは、モノマー中に定着改良剤を溶解させたものを水中に分散し、重合させ、樹脂粒子中に上記の例示化合物を内包させた粒子を形成させ、焼成ブラック粒子とともに塩析／融着させたものが好ましい。

【0059】本発明に使用されるトナーは離型剤を内包した樹脂粒子を水系媒体中において融着させることが好ましい。この様に樹脂粒子中に離型剤を内包させた樹脂粒子を焼成ブラック粒子と共に水系媒体中で塩析／融着させることで、微細に離型剤が分散されたトナーを得ることができる。

【0060】該トナーはトナー製造時から表面に凹凸がある形状を有しており、更に、水系媒体中で融着するため、粒子間の形状や表面性に差がでることも少なく、結果として表面性が均一となりやすいために漆黒調の深みある黒を発色できるものである。

【0061】他の製造法として、懸濁重合法や、必要な添加剤の乳化液を加えた液中にて単量体を乳化重合し、微粒の重合粒子を製造し、その後、有機溶媒、凝集剤等を添加して会合する方法で製造することができる。会合の際にトナーの構成に必要な離型剤や焼成ブラックなどの分散液と混合して会合させて調製する方法や、単量体中に離型剤や焼成ブラックなどのトナー構成成分を分散した上で乳化重合する方法などが挙げられる。ここで会合とは樹脂粒子及び焼成ブラック粒子が複数個融着することを示す。尚、本発明でいうところの水系媒体と

は、少なくとも水が50質量%以上含有されたものを示す。即ち、重合性単量体中に焼成ブラックや必要に応じて離型剤、荷電制御剤、更に重合開始剤等の各種構成材料を添加し、ホモジナイザー、サンドミル、サンドグライNDER、超音波分散機などで重合性単量体に各種構成材料を溶解或いは分散させる。この各種構成材料が溶解或いは分散された重合性単量体を分散安定剤を含有した水系媒体中にホモミキサーやホモジナイザーなどを使用しトナーとしての所望の大きさの油滴に分散させる。その後、攪拌機構が後述の攪拌翼である反応装置へ移し、加熱することで重合反応を進行させる。反応終了後、分散安定剤を除去し、濾過、洗浄し、更に乾燥することで本発明のトナーを調製する。

【0062】又、樹脂の構成としては複数の分子量の異なる樹脂を使用することが定着性の向上の観点で好ましい。特に、高分子量成分と低分子量成分を両方存在させることで、オフセット性の向上と紙等の画像形成支持体への接着性を両立することができる。トナーの樹脂の分子量は、160,000～1,000,000の領域にピークもしくは肩を有する高分子量成分と、1,000～50,000未満の領域にピークもしくは肩を有する低分子量成分の両成分を少なくとも含有する樹脂とする。好ましくはピーク分子量で15,000～100,000の部分にピーク又は肩を有する中間分子量体の樹脂を使用することが好ましい。更に好ましくは25,000～75,000の部分にピーク又は肩を有する中間分子量体の樹脂を使用することが好ましい。

【0063】GPCによる樹脂の分子量測定方法は、THFを溶媒としたGPC（ゲルパーミエーションクロマ

30

40

50

トグラフィー) による測定である。即ち、測定試料0.5~5mg、より具体的には1mgに対してTHFを1ml加え、室温にてマグネチックスターラーなどを用いて攪拌を行い、十分に溶解させる。次いで、ポアサイズ0.45~0.50 μ mのメンブランフィルターで処理した後に、GPCへ注入する。GPCの測定条件は、40℃にてカラムを安定化させ、THFを毎分1mlの流速で流し、1mg/mlの濃度の試料を約100 μ l注入して測定する。カラムは、市販のポリスチレンジェルカラムを組み合わせて使用することが好ましい。例えば、昭和電工社製のShodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807の組合せや、東ソー社製のTSK gel G1000H、G2000H、G3000H、G4000H、G5000H、G6000H、G7000H、TSK guard columnの組合せなどを挙げることができる。又、検出器としては、屈折率検出器(IR検出器)、或いはUV検出器を用いるとよい。試料の分子量測定では、試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて作製した検量線を用いて算出する。検量線作製のポリスチレンとしては10点程度用いるとよい。

【0064】樹脂を構成する重合性単量体として使用されるものは、メチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-クロロスチレン、3, 4-ジクロロスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレンの様なスチレン或いはスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソペンチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル等の、アクリル酸エステル誘導体、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン系ビニル類、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビ

ニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン類、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドン等の*N*-ビニル化合物、ビニルナフタレン、ビニルピリジン等のビニル化合物類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸或いはメタクリル酸誘導体が挙げられ、これらビニル系単量体は単独或いは組み合わせて使用することができる。

【0065】又、樹脂を構成する重合性単量体としてイオン性解離基を有するものを用いることが更に好ましい。例えば、カルボキシ基、スルホン酸基、燐酸基等の置換基を単量体の構成基として有するもので、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル、スチレンスルホン酸、アリルスルフォコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。

【0066】更に、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート等の多官能性ビニル類を使用して架橋構造の樹脂とすることもできる。

【0067】これら重合性単量体はラジカル重合開始剤を用いて重合することができる。この場合、懸濁重合法では油性重合開始剤を用いることができる。この油性重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキシサイド、メチルエチルケトンペルオキシサイド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシサイド、*t*-ブチルヒドロペルオキシサイド、ジ-*t*-ブチルペルオキシサイド、ジクミルペルオキシサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシサイド、ラウロイルペルオキシサイド、2, 2-ビス(4, 4-*t*-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、トリス(4-*t*-ブチルペルオキシ)トリアジンなどの過酸化化合物系重合開始剤や過酸化化合物を側鎖に有する高分子開始剤などを挙げる事ができる。

【0068】又、乳化重合法を用いる場合には水溶性ラジカル重合開始剤を使用することができる。水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム

等の過硫酸塩、アゾビスアミノジプロパン酢酸塩、アゾビスシアノ吉草酸及びその塩、過酸化水素等を挙げることができる。

【0069】分散安定剤としては、燐酸三カルシウム、燐酸マグネシウム、燐酸亜鉛、燐酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等を挙げることができる。更に、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、エチレンオキサイド付加物、高級アルコール硫酸ナトリウム等の界面活性剤として一般的に使用されているものを分散安定剤として使用することができる。

【0070】本発明において優れた樹脂としては、ガラス転移点が20～90℃のものが好ましく、軟化点が80～220℃のものが好ましい。ガラス転移点は示差熱量分析方法で測定されるものであり、軟化点は高化式フローテスターで測定することができる。更に、これら樹脂としてはGPCにより測定される分子量が数平均分子量(Mn)で1000～100000、重量平均分子量(Mw)で2000～1000000のものが好ましい。更に、分子量分布として、Mw/Mnが1.5～1.00、特に1.8～7.0のものが好ましい。

【0071】使用される凝集剤としては特に限定されるものではないが、金属塩から選択されるものが好適に使用される。具体的には、一価の金属として例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属の塩、二価の金属として例えばカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類の金属塩、マンガン、銅等の二価の金属の塩、鉄、アルミニウム等の三価の金属の塩等が挙げられ、具体的な塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等を挙げることができる。これらは組み合わせて使用してもよい。これらの凝集剤は臨界凝集濃度以上添加することが好ましい。この臨界凝集濃度とは、水性分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添加して凝集が発生する濃度を示すものである。この臨界凝集濃度は、乳化された成分及び分散剤自体によって大きく変化するものである。例えば、岡村誠三他著「高分子化学 17、601(1960)日本高分子学会編」等に記述されており、詳細な臨界凝集濃度を求めることができる。又、別な手法として、目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度を変えて添加し、その分散液の ζ (ゼータ)電位を測定し、この値が変化する塩濃度を臨界凝集濃度として求めることもできる。

【0072】凝集剤の添加量は、臨界凝集濃度以上であればよいが、好ましくは臨界凝集濃度の1.2倍以上、更に好ましくは、1.5倍以上添加することがよい。無限溶解する溶媒とは、即ち水に対して無限溶解する溶媒

を示し、この溶媒は、本発明においては形成された樹脂を溶解させないものを選択される。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、 t -ブタノール、メトキシエタノール、ブトキシエタノール等のアルコール類、アセトニトリル等のニトリル類、ジオキサン等のエーテル類を挙げることができる。特に、エタノール、プロパノール、イソプロパノールが好ましい。この無限溶解する溶媒の添加量は、凝集剤を添加した重合体含有分散液に対して1～100体積%が好ましい。

【0073】本発明のトナーは少なくとも樹脂と焼成ブラックを含有するものであるが、必要に応じて定着性改良剤である離型剤や荷電制御剤等を含有することもできる。更に、上記樹脂と焼成ブラックを主成分とするトナー粒子に対して無機微粒子や有機微粒子等で構成される外添剤を添加したものであってもよい。

【0074】本発明のトナーの形状係数は、下記式により示されるものであり、トナー粒子の丸さの度合いを示す。

【0075】

形状係数 = $(\text{最大径}/2)^2 \times \pi / \text{投影面積}$

ここに、最大径とは、トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。又、投影面積とは、トナー粒子の平面上への投影像の面積をいう。

【0076】本発明では、この形状係数は、走査型電子顕微鏡により2000倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、次いでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYZER」(日本電子社製)を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、100個のトナー粒子を使用して本発明の形状係数を上記算出式にて測定したものである。

【0077】本発明においては、この形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上とすることが好ましく、より好ましくは、70個数%以上である。更に好ましくは、この形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上とすることであり、より好ましくは、70個数%以上である。この形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上であることにより、現像剤搬送部材などでの摩擦帯電性がより均一となり、過度に帯電したトナーの蓄積が無く、現像剤搬送部材表面よりトナーがより交換しやすくなるために、現像ゴースト等の問題も発生しにくくなる。更に、トナー粒子が破砕しにくくなってキャリア或いは帯電付与部材の汚染が減少し、トナーの帯電性が安定する。

【0078】この形状係数を制御する方法は特に限定されるものではない。例えばトナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、又はトナー粒子を気相中において衝撃力による機械的エネルギーを繰り返して付与する方法、或いは

トナーを溶解しない溶媒中に添加し旋回流を付与する方法等により、形状係数を1.0~1.6、又は1.2~1.6にしたトナーを調製し、これを通常のトナー中へ本発明の範囲内になるように添加して調整する方法がある。又、いわゆる重合法トナーを調整する段階で全体の形状を制御し、形状係数を1.0~1.6、又は1.2~1.6に調整したトナーを同様に通常のトナーへ添加して調整する方法がある。

〔2〕現像剤

本発明のトナーは、①マグネツトロールを使用しない所謂非磁性一成分現像法にて単独で使用するもの、②キャリアと混合して2成分現像剤として使用するものの何れであってもよいが、上記②の使用態様が好ましい。

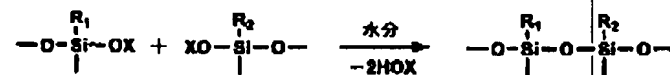
【0079】本発明のトナーに混合されるキャリアとしては、①鉄、フェライト等の磁性材料粒子のみで構成されるキャリア、②芯材粒子の表面が樹脂により被覆されてなる樹脂被覆キャリアの何れであってもよいが、耐久性等の観点から上記②の樹脂被覆キャリアを使用することが好ましい。

【0080】キャリアの粒子径としては、体積平均粒径で15~100 μ m、好ましくは60~80 μ mである。

【0081】キャリアが有する磁化特性としては、飽和磁化で18.8 $\times 10^{-4}$ ~10.0 $\times 10^{-4}$ Wbm/kgであることが好ましい。

【0082】樹脂被覆キャリアを構成する芯材粒子としては、鉄粉、マグネタイト、各種フェライト等を挙げることができ、これらのうち、マグネタイト及びフェライトが好ましい。

【0083】ここに、フェライトとしては、銅、亜鉛、ニッケル、マンガン等の重金属を含有するフェライト、*



【0090】上記反応式中、R₁、R₂はそれぞれアルキル基等の置換基を表し、OXはアルコキシ基、ケトキシ基、アセトキシ基、アミノキシ基等の基を表す。

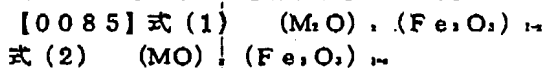
【0091】この中でも、置換基がメチル基であるものは被覆層が緻密になり、耐久性の良好なキャリアとすることができる。

【0092】本発明で好ましく用いられるシリコン樹脂として、例えば「SR-2411」（東レシリコン社製）、「SR-2410」（東レシリコン社製）、「KR-255」（信越化学社製）、「KR-271」（信越化学社製）などがある。

【0093】又、スチレン-アクリル樹脂としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、p-フェニルスチ

*アルカリ金属（例えばLi、Na）及び/又はアルカリ土類金属（例えばMg、Ca、Sr、Ba）を含有する軽金属フェライトを使用することが好ましく、当該軽金属フェライトを使用することが特に好ましい。

【0084】軽金属フェライトは、下記式（1）又は式（2）で表される組成を有するものである。



式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す。

又、M_xO及び/又はFe_yO_zの一部をアルカリ土類金属酸化物で置換したものであってもよい。又、xとしては30モル%以下、好ましくは18モル%以下であり、更に置換されるアルカリ土類金属及び/又はアルカリ金属酸化物は1~15モル%が好ましく、更に好ましくは3~15モル%である。

【0086】この軽金属フェライト及びマグネタイトが好ましい理由としては単に近年で盛んとなりおり廃棄物の汚染問題のみではなく、これらに加えてキャリア自体を軽量化することができ、トナーに対するストレスを軽減することができる利点を有しているからである。

【0087】樹脂被覆キャリアを構成する樹脂としては特に限定されるものではなく、例えばシリコン樹脂、スチレン-アクリル樹脂、フッ化ビニリデン系樹脂、フッ化ビニリデン系以外のフッ素系樹脂を挙げることができる。

【0088】上記シリコン樹脂としては特に限定されないが、加熱脱水縮合反応、以下に示す室温湿気硬化反応等で硬化する縮合反応型シリコン樹脂が好ましく用いられる。

【0089】

【化3】

レン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレンのようなスチレン又はスチレン誘導体と、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチ

ル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル等のアクリル酸エステル誘導体等との共重合体を挙げる事ができる。この共重合体におけるスチレン(誘導体)の含有割合は、耐久性の向上を図る観点から20~90質量%であることが好ましい。

【0094】又、フッ化ビニリデン系樹脂としては、フッ化ビニリデンと、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、モノクロロトリフルオロエチレン、モノフルオロエチレン、トリフルオロエチレン等と共重合成分との共重合体が好ましく、フッ化ビニリデンが共重合体中に20質量%以上含有されていることが特に好ましい。

【0095】フッ化ビニリデン系樹脂を得るための共重合体成分としては、前述の含ハロゲン系単量体以外に、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレンの様なスチレン又はスチレン誘導体と、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル等のアクリル酸エステル誘導体等との共重合体も挙げる事ができる。

【0096】芯材粒子に対して樹脂を被覆する方法としては、①樹脂溶液を芯材粒子に噴霧して乾燥する方法、②芯材粒子に被覆樹脂粒子を静電的に付着させた後に機械的エネルギーを付与して被覆する方法、③芯材粒子に被覆樹脂粒子を静電的に付着した後に当該樹脂の溶解温度以上に加熱し溶解被覆する方法、④樹脂溶液中に芯材粒子を浸漬する方法、⑤硬化剤を含有した樹脂を被覆した後に加熱して硬化させる方法など種々の方法を使用することができる。

【0097】樹脂の被覆量としては、芯材粒子の表面を均一に被覆するに足る量であればよく、具体的には、

芯材粒子に対して0.1~5.0質量%とされ、好ましくは0.5~3.0質量%である。この被覆量が過少である場合にはその効果を発揮することができず、被覆量が過大である場合には、被覆樹脂が遊離し、画像欠陥を発生することがある。

【0098】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) 焼成ブラックの製造

「焼成ブラック1」黒色顔料Bayferrox R303T (Bayer AGの製品)を振動ボールミル(媒体めのうボール使用)によって、体積平均粒径0.2μmまで粉碎し、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランによって表面処理した後、再び振動ボールミルによって、体積平均粒径0.2μmまで解砕した。回折分析により、原料はスピネルの構造の相を含んでいることが確認された。体積平均粒径の測定は、レーザー回折式粒度測定装置SALD-1000を用いた。分析によるとFe₂O₃:MnOの比は60:40であった。得られた粉末粒子を焼成ブラック1とする。

「焼成ブラック2」通気攪拌機を備えた30Lの攪拌槽で、FeSO₄濃度が200g/LのFeSO₄溶液10.1L及びMnSO₄・H₂O濃度が600g/LのMnSO₄溶液0.9Lを合わせ、窒素でバージした。その後NaOH濃度が656g/Lの水酸化ナトリウム水溶液2.3Lを15分かけて加え、攪拌しながら85℃に加熱した。その後85℃にて300L/時間の空気を5.5時間通した。吸引漏斗上で黒色の懸濁液を約20Lの水を用いて洗浄し、空気循環乾燥室で80℃にて乾燥し、焼成ブラックの原料を得た。得られた原料の比表面積は、測定の結果5.3m²/gだった。回折分析により、原料はスピネルの構造の相を含んでいることが確認された。300gの原料を回転キルン中で700℃にて4時間焼成し、その間500L/時間の空気を通し、焼成ブラックを得た。得られた焼成ブラックを分析したところ、Fe₂O₃:MnOの比は80:20であった。顔料のX線回折図は、ヘマタイトの回折線のみを示す。振動ボールミル中で0.3μmまで粉碎した。得られた粉末粒子を焼成ブラック2とする。

「焼成ブラック3」原料の製造に、FeSO₄濃度が200g/LのFeSO₄溶液11.39L及びMnSO₄・H₂O濃度が600g/LのMnSO₄溶液4.50L及び2.32Lの水酸化ナトリウム水溶液(656g/L)を用いる他は焼成ブラック1と同様の方法を用いた。回折分析により、原料はスピネルの構造の相を含んでいることが確認された。原料を700℃にて4時間焼成し、蒸気:生成物の比率が3:1にてスチームジェットミル中で粉碎し焼成ブラックを得た。得られた焼成ブラックを分析したところ、Fe₂O₃:MnOの比は46:54であり、ヘマタイトの構造の相を含む。得られ

た粉末粒子を焼成ブラック3とする。

「焼成ブラック4」 Mn_2O_3 の製造：ガス導入口が備わっている加熱可能な攪拌容器の中で、1L当たり600gの $MnSO_4 \cdot H_2O$ から成る濃度の $MnSO_4$ 溶液2m³を7.5m³の水で希釈した。395Lの45%水酸化ナトリウム溶液を添加することで、pHを11に調整した。その後、この $Mn(OH)_2$ 懸濁液を80℃に加熱し、そして6時間当たり70m³から成る空気を供給した。この得られた固体状物質を濾別、洗浄した後、130℃で乾燥した。上述したようにして得られた Mn_2O_3 、フィルターケーキの660kgを、365kgの Cr_2O_3 GN (Bayer AGの製品)、332kgの $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot xH_2O$ (46%のCu、Th. Goldschmidt AGの製品)、9kgの $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ 及び1000Lの水と一緒に、ローターステーターミキサーで処理して均一な懸濁液を生じさせた。この混合物を乾燥した後、回転ドラム炉を用い酸化雰囲気中800℃で6時間焼成した。このファネスクリンカーの大きさを、最初に湿ったままボールミル中で小さくした後、ボールミルのカスケード中で0.4μmに微粉碎し、焼成ブラック4を得た。組成は、Cu:Cr:Mn=16.5:27.0:28.6である。X線回折分析によると、この焼成ブラック4はスピネル構造の構造の相を含んでいることが確認された。

(2) ラテックス調整

(ラテックス1) 攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を付けた5000mlのセパラブルフラスコに予めアニオン系活性剤(ドデシルスルホン酸ナトリウム: SDS) 7.08gをイオン交換水(3010g)に溶解させた溶液を添加する。窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しつつ、内温を80℃に昇温させた。一方でスチレン70.1g、n-ブチルアクリレート19.9g、メタクリル酸10.9gからなるモノマー溶液を作製した。次いで、重合開始剤(過硫酸カリウム: KPS) 9.2gをイオン交換水200gに溶解させた溶液を添加し、その後75℃に昇温し、前記モノマー溶液を1時間で滴下し、更に75℃にて2時間加熱、攪拌することでラテックス粒子を作製した。ここまではHP工程と称する。得られたラテックス粒子をラテックスHPとする。

【0099】別途、攪拌装置を有するフラスコにてスチレン105.6g、n-ブチルアクリレート30.0g、メタクリル酸6.4g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル5.6gの溶液に例示化合物19) 72.0gを80℃に加熱し溶解する。次いでSDS=1.6gを2700mlの水に溶解させた溶液を80℃に加熱し、前述のHP工程で得られたラテックス粒子、固形分相当で28gを添加し、そのSDS水溶液へ循環経路を有する機械式分散機(クレアミックス)に

より上記モノマーへ例示化合物19)を加熱させた溶液を混合分散させ、均一な分散粒子径を有する乳化粒子を含む乳化液を作製した。

【0100】引き続き前記ラテックス粒子を有する分散液に重合開始剤(KPS) 5.1gをイオン交換水240mlに溶解させた溶液を添加し、更に水750mlを添加し、80℃に加熱し、80℃にて3時間反応させ、高分子量体を核として中間分子量体をカプセリングしたラテックスを調整した。この工程をMP工程とする。更に、前記ラテックスにKPS=7.4gを水200mlに溶解した溶液を加え、80℃に保った状態で、スチレン=300g、ブチルアクリレート=95g、メタクリル酸=15.3g及びn-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル=10.4gを混合した溶液を1時間かけて滴下した。次いで、2時間反応させ、目的とするラテックス粒子を得た。この反応工程をLP工程とする。このラテックス粒子をラテックス1とする。

(ラテックス2) 攪拌装置を有するフラスコにてスチレン105.6g、n-ブチルアクリレート30.0g、メタクリル酸6.4gに例示化合物19) 72.0gを80℃に加熱し溶解する。次いでSDS=1.6gを2700mlの水に溶解させた溶液を80℃に加熱し、前述のHP工程で得られたラテックス粒子を固形分相当で28g添加し、そのSDS水溶液へ循環経路を有する機械式分散機(クレアミックス)により上記モノマーへ例示化合物19)を加熱させた溶液を混合分散させ、均一な分散粒子径を有する乳化粒子を含む乳化液を作製した。

【0101】引き続き前記ラテックス粒子を有する分散液に重合開始剤(KPS) 5.1gをイオン交換水240mlに溶解させた溶液を添加し、更に水750mlを添加し、80℃に加熱し、80℃にて3時間反応させ、高分子量体を核として中間分子量体をカプセリングしたラテックスを調整した。

【0102】更に、前記ラテックスにKPS=14.8gを水400mlに溶解した溶液を加え、80℃に保った状態で、スチレン=600g、ブチルアクリレート=190g、メタクリル酸=30.0g及びn-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル=20.8gを混合した溶液を1時間かけて滴下する。次いで、2時間反応させ、目的とするラテックス粒子を得た。このラテックス粒子をラテックス2とする。

(3) 着色粒子Bkの調製

「着色剤分散液Bk1」 n-ドデシル硫酸ナトリウム5.9gをイオン交換水160mlに攪拌溶解する。この液に、攪拌下、焼成ブラック1=126gを徐々に加え、次いで、クレアミックスを用いて分散した。この分散液を着色剤分散液Bk1とする。

「着色剤分散液Bk2」 着色剤分散液Bk1の調製において、焼成ブラック2を使用した以外は同様にして着色

剤分散液Bk2を得た。

「着色剤分散液Bk3」着色剤分散液Bk1の調製において、焼成ブラック3を使用した以外は同様にして着色剤分散液Bk3を得た。

「着色剤分散液Bk4」着色剤分散液Bk1の調整において、焼成ブラック4を使用した以外は同様にして着色剤分散液Bk4を得た。

「比較用着色剤分散液Bk1」 n -ドデシル硫酸ナトリウム=5.9gをイオン交換水160mlに攪拌溶解する。この液に、攪拌下、カーボンブラック（キャボット社製 リーガル330）42gを徐々に加え、次いで、クレアミックスを用いて分散した。この分散液を比較用着色剤分散液Bk1とする。

「比較用着色剤分散液Bk2」 n -ドデシル硫酸ナトリウム=5.9gをイオン交換水160mlに攪拌溶解する。この液に、攪拌下、マグネタイト（戸田工業社製 MAT305 粒径0.3 μ m）126gを徐々に加え、次いで、クレアミックスを用いて分散した。この分散液を比較用着色剤分散液Bk2とする。

「比較用着色剤分散液Bk3」 n -ドデシル硫酸ナトリウム=5.9gをイオン交換水160mlに攪拌溶解する。この液に、攪拌下、カーボンブラック（キャボット社製 リーガル330）42g、マグネタイト（戸田工業社製 MAT305 粒径0.3 μ m）21gを徐々に加え、次いで、クレアミックスを用いて分散した。この分散液を比較用着色剤分散液Bk3とする。

(4) トナーの製造例

・トナーの製造例1

前述のラテックス1を固形分相当で420.7gとイオン交換水900ml及び着色剤分散液Bk1を、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を付けた5Lの四つ口フラスコに入れ攪拌する。30℃に調整した後、この溶液に5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を加え、pHを11.0に調整した。次いで、塩化マグネシウム6水和物12.1gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を攪拌下、30℃にて10分間で添加した。その後、3分間放置した後、昇温を開始し、液温度90℃まで6分で昇温する（昇温速度=10℃/分）。その状態で粒径をコールターカウンターTAAIIにて測定し、体積平均粒径が6.5 μ m以上になった時点で塩化ナトリウム80.4gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を添加し粒子成長を停止させ、更に継続して液温度を80～95℃の範囲で、又攪拌時間を1時間から10時間まで変化させて塩析/融着させた。その後、8℃/minの条件で30℃まで冷却し、塩酸を添加し、pHを2.0に調整し、攪拌を停止した。生成した着色粒子を濾過し、イオン交換水で繰り返し洗浄し、その後、フラッシュジェットドライヤーを用いて吸気温度60℃にて乾燥させ、次いで流動層乾燥機を用いて40℃の温度で乾燥させた。得られた着色粒子の10

0質量部に、シリカ微粒子0.8質量部をヘンシェルミキサーにて外添混合して「トナー1」を得た。

・トナーの製造例2

トナーの製造例1において、着色剤分散液Bk1の代わりに着色剤分散液Bk2を使用した以外は同様にして「トナー2」を得た。

・トナーの製造例3

トナーの製造例1において、ラテックス1の代わりにラテックス2を、着色剤分散液Bk1の代わりに着色剤分散液Bk3を使用した以外は同様にして「トナー3」を得た。

・トナーの製造例4

トナーの製造例3において、着色剤分散液Bk3の代わりに着色剤分散液Bk4を使用した以外は同様にして「トナー4」を得た。

・トナーの製造例5（懸濁重合法の例）

スチレン=165g、 n -ブチルアクリレート=35g、焼成ブラック1=27g、ジ- t -ブチルサリチル酸金属化合物=2g、スチレン-メタクリル酸共重合体=8g、パラフィンワックス（mp=70℃）=20gを60℃に加温し、TKホモミキサー（特殊機化工業社製）にて12000rpmで均一に溶解、分散した。これに重合開始剤として2,2'-アゾビス（2,4-パラロニトリル）=10gを加えて溶解させ、重合性単量体組成物を調製した。次いで、イオン交換水710gに0.1mol/L磷酸ナトリウム水溶液450gを加え、TKホモミキサーにて13000rpmで攪拌しながら1.0mol/L塩化カルシウム68gを徐々に加え、磷酸三カルシウムを分散させた懸濁液を調製した。この懸濁液に上記重合性単量体組成物を添加し、TKホモミキサーにて10000rpmで20分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、攪拌翼のついた反応装置を使用し、75～95℃にて5～15時間反応させた。塩酸により磷酸三カルシウムを溶解除去し、次に遠心分離機を用いて、遠心沈降法により液中にて分級を行い、次いで濾過、洗浄、乾燥させた。得られた着色粒子の100質量部に、シリカ微粒子1質量部をヘンシェルミキサーにて外添混合して懸濁重合法による「トナー5」を得た。

・トナーの製造例6（粉砕法の例）

ポリエステル樹脂（結着樹脂）100質量部と、焼成ブラック1=29質量部と、ポリプロピレン（Mw:6600、Mn:3000、Mw/Mn:2.20、融点:80℃）4質量部と、アゾ系染料（荷電制御剤）1質量部とからなるトナー原料をヘンシェルミキサーにて予備混合し、二軸混練押出機（190℃に設定）にて熔融混練し、ハンマーミルにて粗粉砕し、ジェット式粉砕機にて粉砕し、風力分級機により分級し、体積平均粒径8.0 μ mの着色粒子である「トナー6」を得た。

・比較用トナーの製造例1

トナーの製造例1において、着色剤分散液Bk1の代わりに比較用着色剤分散液Bk1を使用した以外は同様にして「比較用トナー1」を得た。

・比較用トナーの製造例2

トナーの製造例1において、着色剤分散液Bk1の代わりに比較用着色剤分散液Bk2を使用した以外は同様にして「比較用トナー2」を得た。

・比較用トナーの製造例3

*

| トナー番号 | 高分子量成分ピーク分子量 | 低分子量成分ピーク分子量 | 樹脂自体の分子量測定値 | |
|---------|--------------|--------------|-------------|---------|
| | | | 数平均分子量 | 重量平均分子量 |
| トナー1 | 20.7万 | 1.8万 | 5,800 | 42,000 |
| トナー2 | 20.7万 | 1.8万 | 5,800 | 42,000 |
| トナー3 | 20.7万 | 1.8万 | 5,800 | 42,000 |
| トナー4 | 20.7万 | 1.8万 | 5,800 | 42,000 |
| トナー5 | 20.7万 | 1.8万 | 5,800 | 42,000 |
| トナー6 | 15.7万 | 1.0万 | 4,800 | 37,000 |
| 比較用トナー1 | 20.2万 | 1.8万 | 5,900 | 46,000 |
| 比較用トナー2 | 21.2万 | 1.9万 | 5,800 | 41,000 |
| 比較用トナー3 | 21.2万 | 1.9万 | 6,800 | 41,000 |

* トナーの製造例1において、着色剤分散液Bk1の代わりに比較用着色剤分散液Bk3を使用した以外は同様にして「比較用トナー3」を得た。

【0103】得られたトナーの詳細を以下の表1及び表2に示す。

【0104】

【表1】

【0105】

※ ※ 【表2】

| トナー番号 | 着色剤 (焼成ブラック) | トナー飽和磁化 (Wbm/Kg) | 飽和磁化 (Wbm/kg) | 着色剤物性 | | |
|---------|------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|--|---|
| | | | | 粒径 (μm) | 組成 (質量比) | 抵抗 Ωcm |
| トナー1 | 焼成ブラック1 | 46.84×10^{-7} | 15.20×10^{-6} | 0.23 | Fe ₂ O ₃ :MnO=60:40 | 9.4×10^5 |
| トナー2 | 焼成ブラック2 | 53×10^{-7} | 19.47×10^{-6} | 0.34 | Fe ₂ O ₃ :MnO=80:20 | 8.6×10^5 |
| トナー3 | 焼成ブラック3 | 83.9×10^{-7} | 30.77×10^{-6} | 0.12 | Fe ₂ O ₃ :MnO=46:54 | 9.0×10^5 |
| トナー4 | 焼成ブラック4 | 14.44×10^{-7} | 70.34×10^{-6} | 0.44 | Cu:Cr:Mn=16.5:27.0:28.6 | 7.6×10^5 |
| トナー5 | 焼成ブラック1 | 41.07×10^{-7} | 15.20×10^{-6} | 0.23 | Fe ₂ O ₃ :MnO=60:40 | 9.4×10^5 |
| トナー6 | 焼成ブラック1 | 41.07×10^{-7} | 15.20×10^{-6} | 0.23 | Fe ₂ O ₃ :MnO=60:40 | 9.4×10^5 |
| 比較用トナー1 | カーボンブラック | 0 | 0 | <0.1 | C=100 | 2.5×10^{-1} |
| 比較用トナー2 | マグネタイト | 26.38×10^{-6} | 97.21×10^{-6} | 0.23 | Fe ₃ O ₄ :MnO=100:0 | 6.0×10^5 |
| 比較用トナー3 | カーボンブラック及びマグネタイト | 43.96×10^{-7} | 97.21×10^{-6} | <0.1 0.23 | C=100 Fe ₃ O ₄ :MnO=100:0 | 2.5×10^{-1} 6.0×10^5 |

【0106】(5) 現像剤の調製

得られた各トナーと体積平均粒径60 μm のシリコーンコートフェライトキャリアをトナー濃度6質量%にて混合し、現像剤の調製を行った。

(6) 実写テスト

得られた各現像剤を用い、市販のデジタル複写機Siti os 7075 (コニカ社製) に装填して100万プリントの実写テストを行った。

【0107】条件: 温度30℃、湿度80%RH、原稿画像黒化面積率50%

(7) 評価

以下の評価項目に従って評価を行った。

・画像濃度

100万回にわたる実写テストの初期及び終期におい

て、サクラデンシトメーター (コニカ (株) 製) を用いて測定した。画像濃度1.30以上であれば、実用上問題ないレベルである。

・カブリ

100万回にわたる実写テストの初期及び終期において、サクラデンシトメーター (コニカ (株) 製) を用いて転写紙の白地部に対する相対濃度を測定した。カブリ0.005以下であれば、実用上問題ないレベルである。

・機内飛散

100万回にわたる実写テストの初期及び終期において、現像器から転写装置付近のトナーの飛散を調べ以下の評価で判定した。

【0108】

- ◎・・・トナーの飛散がない
 ○・・・トナーの飛散が若干見られる
 △・・・トナーの飛散が多い
 ×・・・トナーの飛散が大量に発生する
 ・トナースペント

100万回にわたる実写テストの後、界面活性剤水溶液で現像剤からトナーを洗浄、除去する。得られた洗浄キャリア3gをアセトン100mlで洗浄し、キャリアにスペント（融着）したトナーを溶かし出し、分光光度計*

*で透過率を測定した（波長500nm）。透過率65未満で、帯電不良が発生する。

【0109】

- ◎・・・透過率90%以上
 ○・・・透過率80～90%
 △・・・透過率65～80%
 ×・・・透過率65%未満

【0110】

【表3】

| トナー番号 | 画像濃度 | | カブリ | | 機内飛散 | スペント |
|---------|------|-------|-------|-------|------|------|
| | 初期 | 100万枚 | 初期 | 100万枚 | | |
| トナー1 | 1.42 | 1.40 | 0.001 | 0.002 | ◎ | ◎ |
| トナー2 | 1.43 | 1.40 | 0.001 | 0.002 | ◎ | ◎ |
| トナー3 | 1.42 | 1.39 | 0.001 | 0.002 | ◎ | ◎ |
| トナー4 | 1.38 | 1.38 | 0.001 | 0.002 | ○ | ◎ |
| トナー5 | 1.40 | 1.36 | 0.001 | 0.003 | ○ | ○ |
| トナー6 | 1.40 | 1.35 | 0.001 | 0.003 | ○ | ○ |
| 比較用トナー1 | 1.38 | 1.28 | 0.006 | 0.011 | × | △ |
| 比較用トナー2 | 1.18 | 1.02 | 0.002 | 0.002 | △ | × |
| 比較用トナー3 | 1.38 | 1.22 | 0.004 | 0.010 | × | △ |

【0111】表3から明らかなように、本発明のトナーを使用した現像剤は適度な磁化、即ち弱い磁性があるため、キャリアとの混合性がよく、帯電立ち上がりが速いこと、又画像濃度が低下することなく、弱帯電トナーに現像ロールの磁気吸引力がかかるためトナー飛散、かぶりが発生することがないことが分かる。

【0112】

【発明の効果】本発明のトナーを採用した現像剤によれば、着色剤である焼成ブラックがトナーに良好に分散されるため、高温高湿環境での長期に渡る使用において、スペント及び帯電不良の発生がなく、又適度な磁性をトナーに与えるため、高い画像濃度を維持しながら、※

※弱帯電トナーの飛散、カブリを防止する作用があり、安定して良好な画像が得られるという顕著に優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】抵抗測定装置の概略図。

【符号の説明】

- 1 測定粒子層（試料層）
- 2 絶縁性のパイプ
- 3 黄銅製の重り
- 4 黄銅製の底板
- 5 抵抗計

【図1】

